

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



Rec'd ST/PTO 07 JAN 2005  
520 563

(43) 国际公布日:

2003年1月23日(23.01.2003)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 03/006700 A1

(51) 国际分类号: C23C 8/20, 8/24, 8/30

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00486

(22) 国际申请日: 2002年7月9日(09.07.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 01128712.8 2001年7月9日(09.07.2001) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 李兰根(LI, Langen) [CN/CN];  
中国陕西省西安市太白北路1号296信箱, Shaanxi  
710069 (CN).

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所  
(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW  
OFFICE); 中国北京市阜成门外大街2号8层, Beijing  
100037 (CN).

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:  
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期  
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: ATMOSPHERE HEAT TREATMENT COCATALYST, METHOD OF ITS APPLICATION, HEAT TREATMENT METHOD AND HEAT TREATMENT ATMOSPHERE OF USING THE COCATALYST

(54) 发明名称: 气氛热处理助剂、其使用方法、使用该助剂的热处理方法和热处理气氛

(57) Abstract: Atmosphere heat treatment cocatalyst, method of its application, heat treatment method and heat treatment atmosphere of using the cocatalyst The present invention provides a method for using heat treatment atmosphere cocatalyst, dissolving or dispersing the cocatalyst into heat treatment atmosphere raw material and the atmosphere directly or indirectly, and the cocatalyst is dispersed into the atmosphere material and/or the atmosphere in the form of gas phase or fine dispersion (such as mote) in heat treatment apparatus or heat treatment gas-producing apparatus, so that the cocatalyst is contacted with the atmosphere material and the atmosphere in maximum contact area, and catalyses and activates the atmosphere. Furthermore, the present invention also provides an atmosphere heat treatment cocatalyst for metal material and an atmosphere heat treatment method

(57) 摘要

本发明提供一种热处理气氛助剂的使用方法, 即将助剂以直接或间接的方式, 溶解或分散到热处理气氛原料和气氛中, 使助剂在热处理设备或热处理造气设备中, 以气态或细小分散体如微尘的形式, 分散在气氛原料和/或气氛中, 以实现助剂和气氛原料及气氛的最大面积接触, 并对气氛起催化、活化作用。此外, 本发明还提供一种金属材料的气氛热处理助剂和气氛热处理方法。

WO 03/006700 A1

## 气氛热处理助剂、其使用方法、 使用该助剂的热处理方法和热处理气氛

### 技术领域

本发明涉及一种气氛热处理助剂及其使用方法。更具体而言，所述助剂在热处理设备或热处理造气设备中以气态或细小分散体如微尘的形式分散在气氛原料和气氛中，或者它可以释放出有同样功能的物质分散在气氛原料和气氛中。本发明还涉及使用该方法及助剂进行热处理的多种方法。

### 背景技术

热处理气氛泛指热处理加热保护气氛和化学热处理气氛，一般由  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$  和少量的  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $NH_3$  以及不饱和烃等组成。

几乎所有的含碳化合物都可以通过裂解或在高温下与水或空气等反应生成热处理气氛。例如：甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇、丙酮、醋酸乙酯、苯、甲苯、二甲苯、煤油、柴油、木炭、活性炭、丙烷气、丁烷气、天然气、煤气等都可以作为热处理的气氛原料。

含碳化合物在作为热处理气氛原料时的作用都是一致的，即提供一定量的碳使之在高温状态下裂解或在高温下与水或空气等反应生成含  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$  和少量  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $NH_3$  等气体成分的热处理气氛，所以生产中可以根据需要以一种原料取代另一种原料。

在现有技术中多是采用将气氛原料或气氛原料与空气、水、甲醇等一起通入热处理设备中利用热处理的工艺过程使其生成热处理气氛。许多国内外热处理企业和热处理设备生产厂家都采用了这种方法。

采用上述方法时具有一次性设备投资低的优点，但由于生产时还

要同时考虑所处理工件和热处理设备自身的条件限制，所以不可能使用较高的工艺温度。加之长期以来人们一直没有找到一种在这种设备条件下使用催化剂的合适方法，所以在采用这种方法时由于工艺温度偏低、没有催化剂，于是普遍存在着气氛原料裂解不充分、碳黑多等问题，给生产以及生产控制带来了许多限制和负面影响。

为了解决上述问题，国内外很多热处理生产厂家和热处理设备生产厂家，都采取了在热处理设备之外另外再增加一套专用造气设备的方法。在专用造气设备中一般都装有很多制成各种形状的多孔状催化剂，亦称“触媒”，其原理是多孔状物质可以与气体有较大的接触面积，生产中气氛原料通过与催化剂表面接触而被催化。

由于专用造气设备可以使用较高的工艺温度，同时又有催化剂作用，所以使碳黑问题得到了一定程度的解决。

目前也有人尝试采取直接在热处理设备内部与气氛接触部分表面涂附催化剂的方法，或者采用表面有催化功能物质的材料作工装挂具以及炉体内材料等，希望能借此增加气氛裂解、减少碳黑，但其效果也很难达到使用专用造气设备的效果。

无论采用哪一种设备或气氛制造形式，减少碳黑都是热处理人永恒的追求。因为碳黑减少后可以给生产，以及生产控制带来许多方便，特别是在化学热处理渗碳和碳氮共渗时，人们普遍希望能通过高碳势控制来提高渗速、提高生产效率，或者通过高碳势降低工艺温度提高产品的热处理质量水平，但由于碳黑的影响使得这些愿望很难实现（高碳势下碳黑更容易产生）。

在现有技术中即使使用专用造气设备，碳黑的产生也是很难完全避免的，碳黑一旦产生后就可能附着在催化剂（触媒）表面上，从而阻碍气氛原料与催化剂的接触，影响催化剂的催化效果发挥、使催化效果更加恶化。

此外催化剂(触媒)在使用过程中还不可避免的存在着中毒和老化现象, 虽然我们还可以通过采取一些手段定期对催化剂进行活化。

无论是催化剂老化、中毒或是碳黑附着在催化触媒表面上后, 都会影响催化剂的催化效果、使碳黑增加, 从而进一步使催化剂由于碳黑影响而减少或失去与气氛原料的接触机会, 减弱催化的作用, 使生产失去控制。因此, 在现有技术中仍然需要找到一种不受催化剂老化、中毒影响, 不受碳黑影响的热处理气氛用催化剂(助剂)。

### 发明内容

本发明的目的就是要找出一种不受催化剂老化、中毒影响, 不受碳黑影响的热处理气氛用催化剂(亦称助剂)的使用方法, 以及催化剂(亦称助剂)组合物, 以便利用这种方法和组合物对热处理气氛原料形成所需气氛起催化作用、对气氛起活化作用, 并减少碳黑, 顺利实现无碳黑保护气氛加热、实现高碳势化学热处理渗碳、碳氮共渗以及低温渗碳、碳氮共渗, 以提高热处理生产效率, 降低生产成本, 提高工件热处理质量、提高热处理工艺控制的稳定性。

本发明的一种使用方法是, 将助剂溶解或分散到热处理气氛原料和气氛中, 使助剂在热处理设备或热处理造气设备中以气态或细小分散体如微尘的形式, 分散在气氛原料和/或气氛中。在本发明的一种实施方案中, 可将助剂以直接或间接的方式, 溶解或分散到热处理气氛原料和气氛中, 使助剂在热处理设备或热处理造气设备中, 以气态或细小分散体如微尘的形式, 分散在气氛原料和/或气氛中, 以实现助剂和气氛原料及气氛的最大面积接触, 从而发挥助剂的最大催化、活化能力。

本发明所述助剂是指这样一些物质——在热处理工艺条件下对气氛原料形成所需热处理气氛具有催化作用, 对气氛具有活化作

用，或者它是在热处理工艺条件下它可以释放出具有上述同样功能物质的物质。

在本发明中，“细小分散体”是指可在例如热处理气氛中以足够长的时间悬浮的微小颗粒或液滴等，其中本领域技术人员可以理解，“足够长的时间”可以是对所述的反应起到显著催化作用的作用时间，或可与实际热处理时间相比拟的时间。

在本发明的一个实施方案中，提供一种处理气氛助剂，当该助剂处于热处理设备或热处理造气设备中时具有气态或细小分散体如微尘的形式，并分散在气氛原料和/或气氛中。在本发明的一个具体实施方案中，该助剂具有气态或细小分散体形式，直接分散于热处理气氛原料或热处理气氛当中，或者该助剂是溶解或分散到作为携带物质的一种或多种待一起送入通入热处理设备或热处理造气设备的热处理气氛原料中。值得指出的是，本发明对气氛原料没有具体限制，它可以是常用气氛原料中的任一种或一种以上，只要所述助剂在热处理工艺条件下、在热处理设备或热处理造气设备中，在气氛原料和/或气氛中具有气态或细小分散体的分散形式即可。

本发明所述的热处理气氛原料是指公知的所有气氛原料，如：甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇、二甲苯、甲苯、苯、丙酮、醋酸乙酯、煤油、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX气、天然气、煤气、氮气等中的任一种或一种以上，或其加水、加空气。

在本发明的一种实施方案中，是将所述助剂以直接方式溶解、分散到热处理气氛原料或热处理气氛中，通入热处理设备或热处理造气设备中的。在本发明的一种实施例，是将助剂预先溶解、分散在某种可以作为热处理气氛原料的物质中制成混合物（它在本文中有时还表述为携带物质）如助剂溶液，在使用时再将混合物如助剂溶液加入到热处理气氛原料中或将混合物如助剂溶液和热处理气氛

原料一起分别通入热处理设备或热处理造气设备中的。

在本发明的实施方案中，所述助剂选自：在热处理气氛原料或气氛中占 0.0003-0.03%重量、优选占 0.0003-0.015%重量的金属元素化合物；在热处理气氛原料或气氛中占 1-10%重量、优选占 0.1-2%重量的含氮化合物；在热处理气氛原料或气氛中占 0.1-4%重量，优选占 0.1-1%的卤族元素化合物。或上述的任意组合。

上述金属元素化合物例如可选自：环烷酸钴、环烷酸锰、硝酸镍、硝酸锰、二茂铁及二茂铁衍生物等中的任一种或其组合，优选二茂铁和 / 或其二茂铁衍生物。

上述卤族元素化合物例如可选自：氯苯、三氯苯、氯甲苯、硝基氯苯、三氯乙烯、三溴甲烷、碘、碘化油、碘代甲烷、氟里昂、四氯乙烯等中的任一种或其组合，优选氯苯、三氯苯、氯甲苯、硝基氯苯或其组合。

上述含氮化合物例如可选自：对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、三聚氰胺、三聚氰酸、双氰胺、硝酸胍、黑索金、吡啶、吡唑、吡嗪等中的任一种或其组合，优选对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、硝酸胍、黑索金等中的任一种或其组合。

在本发明的一个实施方案中，在热处理气氛原料或气氛中，还可以同时加入 0.03-3%重量的稀土镧或铈的化合物，如（但不限于）：环烷酸铈、环烷酸镧、硝酸铈、硝酸镧、氯化镧、氯化铈、氟化镧、氟化铈、醋酸镧、醋酸铈等中的任一种或其组合，优选醋酸镧、醋酸铈、氧化镧、氧化铈或其组合，因为它们的气氛中没有腐蚀性。

可以理解的是，针对上述金属元素化合物、卤素元素化合物、含氮化合物和稀土镧或铈的化合物，虽然给出各种具体例子，但本发

明并不限于上述具体例子，而可适用于各种与之具有类似性质的化学物质。

在本发明的气氛热处理方法的另一个实施方案中，分别使用了不同用量的上述四种助剂中的任意一种和多种。

本发明的另一个目的是提供一种金属材料的气氛热处理方法，该方法在包括助剂或其释放物的活性气氛中进行，所述助剂以气相或细小分散体的分散形式分散在所述的气氛中。

在本发明气氛热处理方法的一个实施方案中，该助剂具有或细小分散体如微尘的形式，可以直接分散到热处理气氛原料或热处理气氛当中，或者是将助剂预先溶解、分散在某种可以作为热处理气氛原料的物质中制成混合物如助剂溶液，在使用时再将混合物如助剂溶液加入到热处理气氛原料中或将混合物如助剂溶液和热处理气氛原料一起分别通入热处理设备或热处理造气设备中的。在本发明气氛热处理方法的一个具体实施方案中，使用了上述的助剂。

在本发明再一个实施方案中，在比不使用所述的助剂时明显更高的碳势下、优选高 0.25、更优选高 0.15 的碳势下，进行渗碳或碳氮共渗，或在比不使用所述的助剂时明显更低的温度下进行渗碳或碳氮共渗，或在比不使用所述的助剂时明显更短的时间下进行渗碳或碳氮共渗。

在本发明的气氛热处理方法的又一个实施方案中，所述的是进行工件热处理保护气氛加热。该方法在包括助剂或其释放物的活性气氛中进行，所述助剂以气相或细小分散体的分散形式分散在所述的气氛中。

本发明的再一个目的是提供一种金属材料热处理气氛，该气氛还包括在热处理设备或热处理造气设备中，以气态或细小悬浮体如微尘（可以长时间悬）形式分散在气氛原料和气氛中，对气氛原料形

成所需气氛起催化作用，对气氛起活化作用的助剂及其释放物。

本发明还提供了一种提高热处理气氛碳势而不增加碳黑的方法，其特征在于，在热处理气氛或其制造原料中加入任意一种或多种上述助剂。

本发明还提供了一种用于热处理渗碳、碳氮共渗或氮碳共渗的方法，其特征在于，在热处理气氛或其制造原料中加入任意一种或多种上述助剂，在用于碳氮共渗或氮碳共渗时还可以通入适量氮气。

在本发明中，新的助剂不断随热处理气氛原料进入催化环境和气氛当中参与反应，这样就彻底避免了催化剂的老化、中毒和受碳黑影响等问题。

在本发明所提出的方法中助剂进入设备中后，会通过设备原有的气氛循环系统与气氛原料或气氛充分混合，从而达到最大接触面积的催化。

上述直接方式包括（但不限于）通过各种直接手段将助剂分散到热处理气氛原料或/和气氛当中，例如：

1. 将助剂通过一个简单的汽化或雾化装置，汽化或雾化后和气氛原料一起通入热处理设备或热处理造气设备中参与反应。

2. 将助剂和气氛原料分别一起通入热处理设备或热处理造气设备中，利用设备的自然高温使助剂和气氛原料一起汽化并参与反应。

上述间接方式包括（但不限于）通过各种间接手段将助剂分散到热处理气氛原料或/和气氛当中，例如：

1. 将助剂溶解、分散在气氛原料中和原料一起通入设备中。

2. 选择一种对热处理气氛或过程没有负面影响的携带物质，如：甲醇、乙醇、苯、甲苯、二甲苯、煤油、柴油、乙醇、正丁醇、异丙醇、丙酮、醋酸乙酯、丙烷气、丁烷气、RX 气、煤气、氮气等中的任一种或一种以上，或其加水、加空气，将助剂溶解或分散在其



中后和气氛原料一起通入设备中。

在本发明所提出的方法中助剂进入设备中后,会通过设备原有的气氛循环系统与气氛原料或气氛充分混合,从而达到最大接触面积的催化。

本发明所采用的助剂主要包括有以下四种:

1. 对气氛原料形成所需热处理气氛具有催化作用的所有物质,如,金属元素化合物中的:环烷酸钴、环烷酸锰、硝酸镍、硝酸锰、二茂铁及其二茂铁衍生物(如:叔丁基二茂铁、乙酰基二茂铁、二茂铁基酮、二茂铁甲酸、丁基二茂铁等)等中的任一种或一种以上,优选二茂铁及二茂铁衍生物。助剂在气氛或其制造原料中占 0.0003~0.03%重,优选占 0.0003~0.015%重量。

2. 在气氛或其制造原料中占 0.1~4%重,优选占 0.1~1%的卤族元素化合物,如:氯苯、三氯苯、氯甲苯、硝基氯苯、三氯乙烯、三溴甲烷、碘、碘化油、碘代甲烷、氟里昂、四氟乙烯等中的任一种或一种以上,优选氯苯、三氯苯、氯甲苯、硝基氯苯。卤族元素化合物在高温下释放出的卤族元素离子以及它们与气氛中氢结合产生的卤化氢的腐蚀作用,可以活化工件表面、提高化学热处理相界面反应速度;优选更低用量是为了将卤化氢的腐蚀作用,控制到一个合理的限度。(现有技术中也有使用上述某些物质的情况,但其用量较大,都会影响碳势传感器氧探头的信号测定,应用局限性很大)

3. 在气氛或其制造原料中占 1~10%重,优选占 0.1~2%重的含氮化合物,如:对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、三聚氰胺、三聚氰酸、双氰胺、硝酸胍、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、黑索金、吡啶、吡唑、吡嗪等中的任一种或一种以上,优选对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、硝酸胍、黑索金。在进行化学热处理渗碳、氮碳共

渗或碳氮共渗时，助剂在热处理工艺条件下释放出的活性氮原子和气氛中的碳原子具有相互促进作用。

4. 在使用上述三种助剂使用的同时，在气氛或其制造原料中，还可以同时加入 0.03 ~ 3% 的稀土镧或铈的化合物，如：环烷酸铈、环烷酸镧、硝酸铈、硝酸镧、氯化镧、氯化铈、氟化镧、氟化铈、醋酸镧、醋酸铈、氧化镧、氧化铈等中的任一种。优选醋酸镧、醋酸铈、氧化镧、氧化铈。优选是为了减少腐蚀。

本发明适用于以任何原料路线生成的以  $H_2$ 、 $N_2$ 、CO 和少量  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $NH_4$  等气体成分组成的热处理气氛的制造和热处理生产。

本发明上述四组助剂各组中的任何一个，在使用功能上相互等效。在进行化学热处理时可以任意一组单独使用，也可以多组结合使用。在进行保护气氛加热或保护气氛制造时应重点选用金属元素化合物。

利用本发明提出的方法，可以提高热处理气氛原料的产气量、减少碳黑、降低在热处理气氛中进行化学热处理时的工艺温度、提高化学热处理渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗等的渗速。

采用本发明构思，可令人惊奇地得到以下优点：

1. 热处理气氛原料裂解充分、碳黑少、造气质量稳定。
2. 使热处理工艺过程的可控制性、稳定性增强。
3. 并可省去热处理气氛发生炉的设备投入，节约气氛原料，节约能源。
4. 允许在更高的气氛碳势下进行热处理，而不产生碳黑。
5. 可降低化学热处理工艺温度  $50^{\circ}C$  左右。从而减少工件材料组织粗化倾向，减少工件热处理变形。
6. 在同样工艺温度条件下比常规化学热处理渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗渗速快 40% 左右。可显著提高生产效率、节约电费。

### 附图说明

图 1 是显示将助剂通过汽化、雾化装置后和气氛原料一起通入热处理设备或热处理造气设备中的示意图;

图 2 是显示分别将助剂和气氛原料一起通入热处理设备或热处理造气设备中的示意图;

图 3 是显示将助剂溶解、分散在气氛原料中和原料一起通入设备中的示意图;

图 4 是显示将助剂溶解或分散在载气中以后和气氛原料一起通入热处理设备或热处理造气设备中的示意图;

### 具体实施例(分方法例和组合物例两类):

在以下实施例列举的气氛原料中除甲醇外,都可以用任意一种或一种以上的含碳化合物或代替,例如:用煤油、乙醇、正丁醇、异丙醇、二甲苯、甲苯、苯、丙酮、醋酸乙酯、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等中的任一种代替。

#### A、方法对比例:

1. 附图 1 说明: 将助剂通过汽化、雾化装置,汽化或雾化后和气氛原料一起通入热处理设备或热处理造气设备中。

2. 附图 2 说明: 将助剂和气氛原料一起分别通入热处理设备或热处理造气设备中,利用设备的自然高温使助剂和气氛原料一起汽化。

1. 附图 3 说明: 将助剂溶解、分散在气氛原料中和原料一起通入设备中。

2. 附图 4 说明: 选择一种对热处理气氛或过程没有负面影响的溶剂,如: 甲醇、乙醇、苯、甲苯、二甲苯、煤油、柴油、乙醇、

正丁醇、异丙醇、丙酮、醋酸乙酯、丙烷气、丁烷气、RX 气等，将助剂溶解或分散在其中后和气氛原料一起通入设备中。

3. 在现有技术中专用热处理造气设备发生炉一般 30 天左右就需要对助剂进行一次活化，一年左右需要停炉更换一次助剂。采用本发明后助剂将不再需要另外花费时间特意进行活化和更换；在现有技术中，专用热处理造气设备的造气温度必须控制在  $1000^{\circ}\text{C}$  以上。才能使造气质量稳定合格气氛  $\text{CO}_2 \leq 0.5\%$ 、 $\text{CH}_4 \leq 0.04\%$ 。采用本发明的助剂后，最低造气温度降低到  $800^{\circ}\text{C}$  左右时，仍然可以达到同样的造气质量水平。

a) 在  $1050^{\circ}\text{C}$  条件下将天然气和空气一起通入装有镍触媒的热处理造气设备发生炉中造气，连续运行 35 天、后检测气氛  $\text{CO}_2$  为  $0.43\%$   $\text{CH}_4$  为  $0.038\%$ ；连续运行 40 天、后检测气氛  $\text{CO}_2$  为  $0.63\%$   $\text{CH}_4$  为  $0.1\%$ ，说明触媒已经严重中毒。将触媒取出后发现触媒已经几乎完全被碳黑包裹。

b) 在  $950^{\circ}\text{C}$  条件下将天然气、空气和本发明的助剂组合物一起通入无触媒的热处理造气设备发生炉中，连续运行 35 天、后检测气氛  $\text{CO}_2$  为  $0.33\%$   $\text{CH}_4$  为  $0.03\%$ ，连续运行 45 天、后检测气氛  $\text{CO}_2$  为  $0.35\%$   $\text{CH}_4$  为  $0.03\%$ ，连续运行 60 天、后检测气氛  $\text{CO}_2$  为  $0.34\%$   $\text{CH}_4$  为  $0.03\%$ 。

4. 在现有技术的化学热处理中，在  $920^{\circ}\text{C}$  温度条件下，可以使用的最高工艺碳势一般不超过  $1.25\%$ ，在  $880^{\circ}\text{C}$  温度条件下，可以使用的最高工艺碳势一般不超过  $1.15\%$ ，在  $850^{\circ}\text{C}$  温度条件下，可以使用的最高工艺碳势一般不超过  $1.05\%$ ，否则将会由于碳黑的影响使氧探头碳势控制失灵，使生产难以进行。采用本发明的方法和助剂后最高工艺碳势可以再原碳势的基础上增加  $0.20\%$  左右而碳黑不增加，见表 1。

5. 试验例：将天然气和空气一起通入 90kw 井式渗碳炉或 600 型多用炉中，用氧探头控制气氛碳势，在不同温度碳势下、在加和不加本发明的助剂组合物情况下，关闭氧探头的自动烧碳开关进行氧探头失效时间测试。氧探头 < 0.5 小时失灵，说明碳黑严重生产工艺较难控制。测试的结果见表 1。

表 1:

	温 度	碳 势	助 剂	氧探头 失效时间	4 小时强渗层 (mm)		
					20 #	20Cr	20CrMnTi
1	920℃	1.25%	无	< 1 小时	0.84	0.87	0.89
			有	> 1 小时	0.99	1.03	1.05
		1.40%	无	< 0.5 小时	0.70	0.73	0.75
			有	> 1 小时	1.33	1.35	1.39
2	880℃	1.15%	无	< 1 小时	0.70	0.72	0.73
			有	> 1 小时	0.83	0.84	0.86
		1.35%	无	< 0.5 小时	0.59	0.63	0.65
			有	> 1 小时	1.12	1.15	1.19
3	850℃	1.00%	无	< 0.5 小时	0.53	0.52	0.55
			有	> 1 小时	0.72	0.73	0.76
		1.25%	无	< 0.5 小时	0.51	0.53	0.55
			有	> 1 小时	1.00	1.05	1.10
4	830℃	0.75%	无	< 0.5 小时	0.21	0.22	0.25
			有	> 1 小时	0.61	0.63	0.65
		1.00%	无	< 0.5 小时	0.21	0.19	0.20
			有	> 1 小时	0.74	0.78	0.80

6. 在 850℃ 条件下将天然气和空气一起通入 90kw 井式渗碳炉或

600 型多用炉中, 不加本发明的助剂组合物。用氧探头控制气氛碳势为 1.00%。试验 15 分钟后氧探头失灵, 检查发现失灵原因是碳黑过多, 已经将探头包裹了起来; 将直径 90mm、高 20mm 的 20# 试样、20Cr 试样、20CrMnTi 试样各 10 件放入该气氛中进行渗碳试验, 经过 4 小时的保温后检查发现 (1) 各试样上附着的碳黑厚度都已经达到 1mm 左右、(2) 三种材料试样的渗层检验结果见表 1。

7. 分别在 920、880℃、850、830℃ 条件下将天然气和空气一起通入 90kw 井式渗碳炉或 600 型多用炉中, 不加本发明的助剂组合物, 用氧探头控制气氛碳势, 将直径 90mm、高 20mm 的 20# 试样、20Cr 试样、20CrMnTi 试样各 10 件放入该气氛中进行渗碳试验, 经过 4 小时的保温后检查三种材料试样的渗层检验结果见表 1。

8. 分别在 920、880、850、830℃ 条件下将天然气、空气和本发明的助剂组合物一起通入 90kw 井式渗碳炉或 600 型多用炉中, 用氧探头控制气氛碳势, 将直径 90mm、高 20mm 的 20# 试样、20Cr 试样、20CrMnTi 试样各 10 件放入该气氛中进行渗碳试验, 经过 4 小时的保温后检查发现, (1) 各试样上无明显碳黑、(2) 三种材料的试样渗层检验结果见表 1。

9. 分别在 920、880、850、830℃ 条件下将天然气、空气和本发明的助剂组合物一起通入 90kw 井式渗碳炉或 600 型多用炉中, 用氧探头控制气氛碳势, 将直径 90mm、高 20mm 的 20# 试样、20Cr 试样、20CrMnTi 试样各 10 件放入该气氛中通少量氨气进行碳氮共渗试验, 经过 4 小时的保温后检查发现, (1) 各试样上无明显碳黑、(2) 三种材料的试样渗层检验结果见表 1。

10. 分别在 920、880、850、830℃ 条件下将天然气、空气一起通入 105kw 井式渗碳炉或 1000 型多用炉中, 用氧探头控制碳势进行 2 小时的保护气氛加热试验, 发现在加了本发明的助剂组合物后, 气

氮保护效果（氧化、脱碳层厚度浅）明显优于不加本发明助剂组合物的情况。

11. 分别在 860、840、820℃ 条件下将天然气、空气一起通入 105kw 井式渗碳炉或 1000 型多用炉中，用氧探头控制碳势 0.85%，对直径 90mm、高 20mm 经过表面渗碳的 20 # 试样、20Cr 试样、20CrMnTi 试样各 10 件，进行 2 小时的保护气氛加热淬火试验后，发现与不加本发明的助剂组合物相比，加本发明的助剂组合物后试样表面硬度高 1~2 度、无氧化脱碳现象。

#### B、助剂例说明：

提供以下助剂实施例用以验证本发明的效果，因此，每个实施例均包括使用本发明助剂和在其它条件相同的情况下不使用本发明助剂的结果对比。

1. 以下实施例 11、13、16、18、20、22、25、27 的试验条件、方法、结果及对比例见方法例中的 5、6、7、12。

2. 以下其它实施例的试验条件、方法、检验结果及对比例见方法例中的 8、9、10 和 11。

3. 在以下实施例中列举的任意一种卤族元素化合物，如：三氯苯、氯甲苯、氯苯、硝基氯苯、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、三溴甲烷、碘、碘化油、碘代甲烷、氟里昂、四氯乙烯等，在使用功能上相互等效，都可以上述任一种代替。

4. 在以下实施例中列举的任意一种对气氛原料高温裂解、氧化有催化作用所有物质，如：金属元素有机化合物中的：环烷酸钴、环烷酸锰、硝酸镍、硝酸锰、二茂铁及其二茂铁衍生物（如：叔丁基二茂铁、乙酰基二茂铁、二茂铁基酮、二茂铁甲酸、丁基二茂铁等，在使用功能上相互等效，都可以用上述金属元素有机化合物中

的任一种代替。

5. 在以下实施例中列举的任意一种含氮有机化合物，如：对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、三聚氰胺、三聚氰酸、双氰胺、硝酸胍、苯胺、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、黑索金、吡啶、吡唑、吡嗪、甲酰胺、乙酰胺、尿素、硝酸氨等，在使用功能上相互等效，都可以用任一种代替。

6. 在以下实施例中气氛碳势可以用甲醇、水或空气等来调整。

7. 在以下实施例中都可以同时添加氮气等惰性低值气体来降低生产成本，都可以同时添加氮气来进行碳氮共渗。

### C、助剂例：

#### 实施例 1：

在气氛原料醋酸乙酯中添加 2%重的氯苯，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

#### 实施例 2：

在气氛原料甲醇中添加 1%重的三氯乙烯，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

#### 实施例 3：

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 4%重的氯甲苯，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

#### 实施例 4：

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将二氯乙烷溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制二氯乙烷实际通入量占气氛原料通入量的 0.1%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺



温度。

**实施例 5:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 2%重的氟里昂溶解在气相原料中和气相原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 6:**

在气氛原料乙醇中添加 1.3%重的氯化铈(具有稀土和卤素的双重功能)，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 7:**

在气氛原料甲醇中添加 1.9%重的氯化镧(具有稀土和卤素的双重功能)，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 8:**

在气氛原料甲醇和苯中分别添加 2%重的环烷酸铈、1%重的三氯乙烯，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 9:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将三溴甲烷、硝酸镧溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制三溴甲烷的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，控制硝酸镧的实际通入量占气氛原料通入量的 0.6%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 10:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 1.5%重的碘和 1%重的环烷酸钴溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 11:**

在气氛原料煤油中添加 0.015%重的环烷酸钴，加甲醇、水或空气调整碳势。用于制备热处理气氛或进行气氛热处理保护，可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 12:**

在气氛原料甲苯中添加 0.02%重的环烷酸锰，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 13:**

在气氛原料甲醇中添加 0.01%重的硝酸锰，用于制备热处理气氛或进行气氛热处理保护，可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 14:**

在气氛原料甲醇中添加 0.008%重的硝酸镍，用醋酸乙酯调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 15:**

在气氛原料甲醇和丙酮中分别添加 0.0003%重的二茂铁基酮，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 16:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气、煤气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将环烷酸钴溶解在丙酮或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制环烷酸钴通入量占气氛原料通入量的 0.005%重，加甲醇、水或空气调整碳势，用于制备热处理气氛或进行气氛

热处理保护，可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 17:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将硝酸镍溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制硝酸镍通入量占气氛原料通入量的 0.0008%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 18:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.008%重的叔丁基二茂铁溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于制备热处理气氛或进行气氛热处理保护，可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 19:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.004%重的乙酰基二茂铁溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 20:**

在气氛原料丙酮中添加 0.03%重的二茂铁基酮，添加 3%重的氯化铜，加甲醇、水或空气调整碳势。用于制备热处理气氛或进行气氛热处理保护，可减少碳黑、增加产气量。

**实施例 21:**

在气氛原料二甲苯中添加 0.0003%重的二茂铁甲酸，2%重的氯化铈，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 22:**

在气氛原料甲醇中添加 0.03%重的丁基二茂铁, 添加 0.6%重的硝酸铜, 用于制备热处理保护气氛或进行气氛热处理保护, 可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 23:**

在气氛原料甲醇中添加 0.002%重的环烷酸钴, 添加 3%重的硝酸铈, 用煤油调整碳势, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 24:**

在气氛原料甲醇和醋酸乙酯中分别添加 0.08%重的环烷酸钴, 添加 0.1%重的硝酸铜, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 25:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气等气相气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将硝酸锰和环烷酸铜同时溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内, 控制硝酸锰的实际通入量占气氛原料通入量的 0.01%重, 控制环烷酸铜实际通入量占气氛原料通入量的 0.5%重, 加甲醇、水或空气调整碳势, 用于制备热处理气氛或进行气氛热处理保护, 可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 26:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气等气相气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将醋酸铜和醋酸酸铈溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内, 控制环烷酸钴的实际通入量占气氛原料通入量的 0.003%重, 控制环烷酸铈的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 27:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.0015%重的二茂铁和 0.3%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于制备热处理气氛或进行气氛热处理保护，可减少碳黑形成、增加产气量。

**实施例 28:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气、RX 气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.006%重的乙酰基二茂铁和 1.5%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 29:**

在气氛原料煤油中添加 10%重的对氨基偶氮苯盐酸盐，的加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 30:**

在气氛原料甲醇中添加 2%重的吡嗪，用正丁醇调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 31:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 1%重的黑索金，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 32:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、煤气、天然气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将乙酰胺溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制乙酰胺实际通入量占气氛原料通入量的 6%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺

温度。

**实施例 33:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氨制造原料中的任一种做气氛原料时，将 3%重的甲酰胺溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 34:**

在气氛原料异丙醇中添加 2%重的氧化铈，1%重的吡啶，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 35:**

在气氛原料甲醇中添加 1.2%重的氧化铜，2%重的三聚氰胺，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 36:**

在气氛原料甲醇和正丁醇中分别添加 1%重的氧化铈，1%重的双氰胺，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 37:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氨制造原料中的任一种做气氛原料时，将吡啶、环烷酸铈溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制吡啶的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，控制环烷酸铈的实际通入量占气氛原料通入量的 0.6%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 38:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 1%重黑索金和 1%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 39:**

在气氛原料醋酸乙酯中添加 0.003%重的环烷酸钴，添加 2%重的氯苯，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 40:**

在气氛原料甲醇中添加 0.006%重的硝酸镍，添加 1%重的三氯乙烯，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 41:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 0.0009%重的二茂铁，添加 2%重的氯甲苯，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 42:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将硝酸锰和二氯乙烷，溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制硝酸锰实际通入量占气氛原料通入量的 0.01%重，控制二氯乙烷实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 43:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.006%重的二茂铁、2%重

的氟里昂溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 44:**

在气氛原料乙醇中添加 0.009%重的环烷酸钴，添加 1%重的环烷酸铈，添加 2%重的硝基氯苯，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 45:**

在气氛原料甲醇中添加 0.07%重的环烷酸钴，添加 0.9%重的硝酸铜，添加 2%重的三氯乙烷，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 46:**

在气氛原料甲醇和苯中分别添加 0.001%重的二茂铁、2%重的环烷酸铈、1%重的三氯乙烯，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 47:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将环烷酸锰、三溴甲烷、硝酸铜溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制环烷酸锰的实际通入量占气氛原料通入量的 0.006%重，控制三溴甲烷的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，控制硝酸铜的实际通入量占气氛原料通入量的 0.6%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 48:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.006%重的二茂铁、1.5%



重的碘和 1%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 49:**

在气氛原料丙酮中添加 1%重的碘化油，2%重的硝酸胍，的加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 50:**

在气氛原料甲醇中添加 2%重的三溴甲烷，1%重的硝基苯，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 51:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 2%重的碘代甲烷，添加 1%重的三聚氰酸，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 52:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体的任一种做气氛原料时，将四氯乙烯和三聚氰酸溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制四氯乙烯实际通入量占气氛原料通入量的 2%重，控制三聚氰酸实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 53: 、**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 2%重的四氯化碳、3%重的甲苯二异氰酸酯溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 54:**

在气氛原料煤油中添加 2%重的环烷酸铈, 2%重的碘化油, 1%重的硝基氯苯, 加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 55:**

在气氛原料甲醇中添加 1.6%重的氯化铈 (具有稀土和卤素的双重功能), 添加 1%重的硝基苯, 用煤油调整碳势, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 56:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 1%重的环烷酸铈, 1%重的硝基氯苯 (具有含氮化合物和卤素的双重功能), 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 57:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气相气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将四氯化碳、吡啶、环烷酸铈溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内, 控制四氯化碳的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重, 控制吡啶的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重, 控制环烷酸铈实际通入量占气氛原料通入量的 0.2%重, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 58:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将 1.1%重的碘代甲烷、2%重的氟里昂和 0.1%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 59:**

在气氛原料煤油中添加 0.002%重的环烷酸钴、2%重的对氨基偶氮苯盐酸盐，的加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 60:**

在气氛原料甲醇中添加 0.02%重的环烷酸钴、2%重的吡嗪，用正丁醇调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 61:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 0.0009%重的二茂铁衍生物，添加 1%重的黑索金，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 62:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、煤气、天然气等气体原料中的任一种做气氛原料时，将硝酸锰和乙酰胺，溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制硝酸锰实际通入量占气氛原料通入量的 0.006%重，控制乙酰胺实际通入量占气氛原料通入量的 2%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 63:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.006%重的乙酰基二茂铁、1%重的甲酰胺溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 64:**

在气氛原料异丙醇中添加 0.002%重的环烷酸钴，添加 2%重的硝

酸铈，1%重的吡啶，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 65:**

在气氛原料甲醇中添加 0.02%重的环烷酸钴，添加 1.2%重的硝酸铜，2%重的三聚氰胺，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 66:**

在气氛原料甲醇和正丁醇中分别添加 0.0009%重的二茂铁甲酸，1%重的环烷酸铈，添加 1%重的双氰胺，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 67:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将硝酸锰、吡啶、环烷酸铈溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制硝酸锰的实际通入量占气氛原料通入量的 0.02%重，控制吡啶的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，控制环烷酸铈的实际通入量占气氛原料通入量的 0.6%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 68:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.006%重的叔丁基二茂铁、1%的硝酸胍、1%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 69:**

在气氛原料丙酮中添加 0.003%重的环烷酸钴，添加 1%重的碘化油，2%重的硝酸胍，的加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳

氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 70:**

在气氛原料甲醇中添加 0.002%重的环烷酸钴，2%重的三溴甲烷，1%重的硝基苯，用煤油调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 71:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 0.004%重的二茂铁，2%重的碘代甲烷，1%重的三聚氰酸，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 72:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体的任一种做气氛原料时，将硝酸锰、四氯乙烯和三聚氰酸，溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制硝酸锰实际通入量占气氛原料通入量的 0.006%重，控制四氯乙烯实际通入量占气氛原料通入量的 2%重，控制三聚氰酸实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 73: 、**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时，将 0.003%重的环烷酸锰、2%重的四氯化碳、3%重的甲苯二异氰酸酯溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，加甲醇、水或空气调整碳势，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 74:**

在气氛原料煤油中添加 0.003%重的环烷酸钴，2%重的环烷酸铜，0.04%重的三氯苯，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、或加氮气用于碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 75:**

在气氛原料甲醇中添加 0.02%重的环烷酸钴, 1%重的氯化铈(代替稀土和卤素), 1%重的硝基苯, 用煤油调整碳势, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 76:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 0.0009%重的丁基二茂铁, 2%重的环烷酸铜, 2%重的四氯化碳, 1%重的三硝基苯, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 77:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气相气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将硝酸锰、四氯化碳、吡啶、环烷酸铈溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内, 控制硝酸锰的实际通入量占气氛原料通入量的 0.01%重, 控制四氯化碳的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重, 控制吡啶的实际通入量占气氛原料通入量的 1%重, 控制环烷酸铈实际通入量占气氛原料通入量的 0.2%重, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 78:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将 0.006%重的丁基二茂铁、1.1%重的碘代甲烷、2%重的氟里昂和 0.1%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内, 用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗, 可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 79:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体气氛制造原料中的任一种做气氛原料时, 将 0.006%重的丁基二茂铁、

1%重的对氨基偶氮苯盐酸盐、2%重的氟里昂和 0.1%重的环烷酸铈溶解在气相中和气氛原料一起通入炉内，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 80:**

在气氛原料醋酸乙酯中添加 2%重的氯苯，加甲醇、水或空气调整碳势。用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

**实施例 81:**

在气氛原料甲醇和煤油中分别添加 2%重的碘代甲烷，添加 1%重的硝酸氨，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速或降低工艺温度。

**实施例 82:**

使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、RX 气、天然气、煤气等气体的任一种做气氛原料时，将四氟乙烯和尿素溶解在甲醇或其它溶剂中和气氛原料一起通入炉内，控制四氟乙烯实际通入量占气氛原料通入量的 2%重，控制三聚氰酸实际通入量占气氛原料通入量的 1%重，用于渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗，可提高渗速、降低工艺温度。

## 权 利 要 求

1. 一种热处理气氛助剂的使用方法，其特征在于，将助剂溶解或分散到热处理气氛原料和气氛中，使助剂在热处理设备或热处理造气设备中以气态或细小分散体如微尘的形式，分散在气氛原料和 / 或气氛中。
2. 如权利要求 1 所述的热处理气氛助剂的使用方法，其特征在于，该助剂具有气态或细小分散体形式，直接分散到热处理气氛原料或热处理气氛当中，或者将该助剂溶解或分散到作为携带物质的一种或多种热处理气氛原料中，和气氛原料一起通入热处理设备或热处理造气设备中。
3. 一种热处理气氛助剂，其特征在于，当该助剂处于热处理设备或热处理造气设备中时具有气态或细小分散体如微尘的形式，并分散在气氛原料和 / 或气氛中。
4. 如权利要求 3 所述的热处理气氛助剂，其特征在于，该助剂具有气态或细小分散体形式，直接分散于热处理气氛原料或热处理气氛当中，或者该助剂是溶解或分散到作为携带物质的一种或多种待一起送入通入热处理设备或热处理造气设备的热处理气氛原料中。
5. 如权利要求 3 或 4 所述的热处理气氛助剂，其特征在于，所述的助剂选自：占热处理气氛或其制造原料的 0.1~4%重量，优选 0.1~1%的卤族元素化合物；在热处理气氛或其制造原料中占 0.0003~0.03%重量、优选占 0.0003~0.015%重量的金属元素化合物；在热处理气氛或其制造原料中占 1-10%重量、优选 1~2%的含氮化合物；或上述的任意组合；其中，所述的金属元素化合物例如可选自环烷酸钴、环烷酸锰、硝酸镍、硝酸锰、二茂铁及其二茂铁衍



生物等中的任一种或其组合，优选二茂铁、其二茂铁衍生物；所述的卤族元素化合物例如选自氯苯、三氯苯、氯甲苯、硝基氯苯、三氯乙烯、三溴甲烷、碘、碘化油、碘代甲烷、氟里昂、四氯乙烯等中的任一种或其组合，优选氯苯、三氯苯、氯甲苯、硝基氯苯或其组合；所述的含氮化合物例如选自：对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、三聚氰胺、三聚氰酸、双氰胺、硝酸胍、黑索金、吡啶、吡唑、吡嗪等中的任一种或其组合，优选对氨基偶氮苯盐酸盐、硝基苯、甲苯二异氰酸酯、硝基氯苯、硝基苯、三硝基苯、硝酸胍、黑索金或其组合。

6. 如权利要求 3 或 4 的热处理气氛助剂，其特征在于在热处理气氛或其制造原料中，还加入 0.1-3%重量的稀土镧或铈的化合物，如：环烷酸铈、环烷酸镧、硝酸铈、硝酸镧、氯化镧、氯化铈、氟化镧、氟化铈等中的任一种或其组合，优选醋酸镧、醋酸铈、氧化镧、氧化铈或其组合。

7. 一种金属材料的气氛热处理方法，该方法包括在含有助剂或助剂分解产物的活性气氛中热处理金属材料，其特征在于，所述的助剂以气相或细小分散体形态分散在所述的气氛中，并释放出活性的物质。

8. 如权利要求 7 所述的气氛热处理方法，其特征在于，该助剂具有气态或细小分散体的形式，直接分散到热处理气氛原料或热处理气氛当中，或者将该助剂溶解或分散到作为携带物质的一种或多种热处理气氛原料气中，和气氛原料一起通入热处理造气设备或热处理设备中。

9. 如权利要求 7 所述的气氛热处理方法，其特征在于，使用如权利要求 5 或 6 所述的助剂。

10. 如权利要求 7-9 中任一项所述的气氛热处理方法，其特征在

于，在比不使用所述的助剂时明显更高的碳势下、优选高 0.25、更优选 0.15 的碳势下进行渗碳处理或碳氮共渗或在比不使用所述的助剂时明显更低的温度下进行渗碳处理或碳氮共渗，或在比不使用所述的助剂时明显更短的时间下进行渗碳处理或碳氮共渗。

11. 一种金属材料的热处理气氛，该气氛还包括在热处理造气设备或热处理设备中，以气相或细小分散体形态分散在所述的气氛中并释放出对气氛原料形成气氛起催化作用或对气氛起活化作用的物质的助剂，所述的助剂可选自权利要求 3 或 4 所述的助剂。

12. 一种提高金属材料的热处理气氛中碳势和 / 或降低碳黑生成的方法、或一种降低金属材料气氛热处理温度的方法，其特征在于，在热处理气氛或其制造原料中加入如权利要求 3-6 任一项所述的助剂。

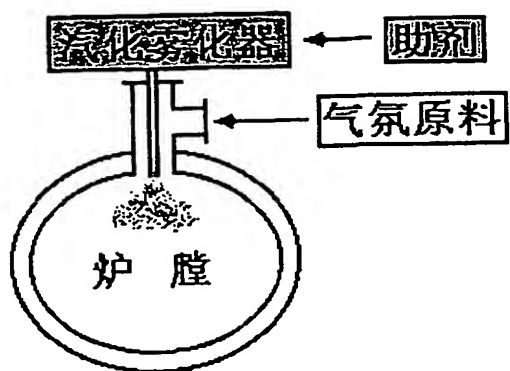


Fig. 1

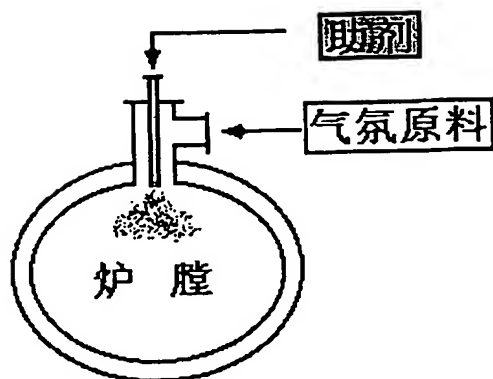


Fig. 2

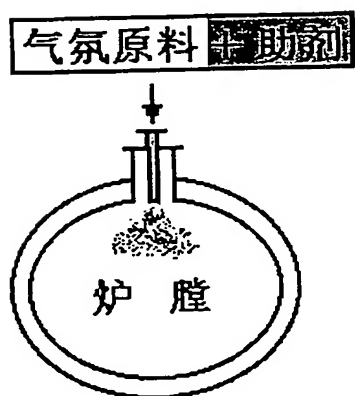


Fig. 3

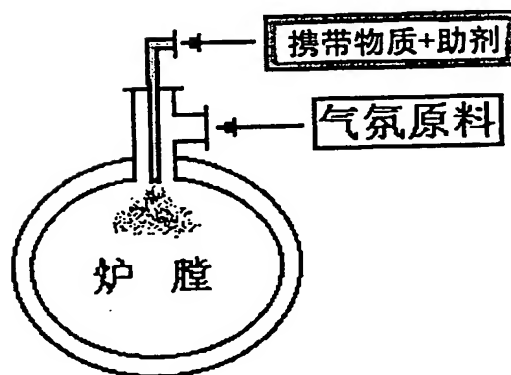


Fig. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN02/00486

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7C23C8/20 C23C8/24 C23C8/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7C23C8/20 C23C8/24 C23C8/30 C23C8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT WPI EPODOC PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1191885A(CHUGAI RO KOGYO KAISHA LTD) 02.Sep1998, Referring to the whole document	1-12
A	CN1067258A(CHEVRON RES&TECHNOLOGY CO) 23.Dec1992, Referring to the whole document	1-12
A	CN1036232A(WUHAN RES INST MAT) 11.Oct1989 Referring to the whole document	1-12
A	EP0947599A(LINDE AG) 06.Oct1999 Referring to the whole document	1-12
A	RU2048599C(EMELYANOV P P) 20.Nov1995 Referring to the English abstract	1-3
A	RU2038412C(ALFA VAMI ENTERP) 27.Jun1995 Referring to the English abstract	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 Oct 2002(24.10.02)

Date of mailing of the international search report  
21 NOV 2002 (21.11.02)

Name and mailing address of the ISA/CN  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,  
100088 Beijing, China  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer  
Telephone No. 86-10-62093882



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN02/00486

CN1191885A	02 Sep1998	none	
CN1067258A	23 Dec1992	WO9215653A	17.Sep1992
		AU1580192A	06 Oct1992
		EP0576571A	05 Jan1994
		US5863418A	26 Jan1999
		KR230727B	15 Nov1999
CN1036232A	11 Oct1989	none	
EP0947599A	06 Oct1999	DE19814451a	07 Oct1999
RU2048599C	20 Nov1995		
RU2038412C	27 Jun1995	none	

# 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN02/00486

## A. 主题的分类

IPC<sup>7</sup>C23C8/20 C23C8/24 C23C8/30

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC<sup>7</sup>C23C8/20 C23C8/24 C23C8/30 C23C8/06

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

CNPAT WPI EPODOC PAJ

## C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	CN1191885A(中外炉工业株式会社) 02.9 月 1998 全文	1-12
A	CN1067258A(切夫里昂研究和技术公司) 23.12 月 1992 全文	1-12
A	CN1036232A(国家机械工业委员会武汉材料保护研究所) 11.10 月 1989 全文	1-12
A	EP0947599A(LINDE AG) 06.10 月 1999 全文	1-12
A	RU2048599C(EMEL'YANOV P P) 20.11 月 1995 摘要	1-3
A	RU2038412C(ALFA VAMI ENTERP) 27.6 月 1995 摘要	1-3

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

### \* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件  
 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利  
 “L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件  
 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件  
 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了解构成发明基础的理论或原理  
 “X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是具有创造性  
 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性  
 “&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期  
24.10 月 2002(24.10.02)

国际检索报告邮寄日期  
21.11月2002 (21.11.02)

国际检索单位名称和邮寄地址  
ISA/CN  
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

受权官员

星付印明

传真号: 86-10-62019451

电话号码: 86-10-62093882

国际检索报告  
关于同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN02/00486

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1191885A	02.9 月 1998		
CN1067258A	23.12 月 1992	WO9215653A	17.9 月 1992
		AU1580192A	06.10 月 1992
		EP0576571A	05.1 月 1994
		US5863418A	26.1 月 1999
		KR230727B	15.11 月 1999
CN1036232A	11.10 月 1989		
EP0947599A	06.10 月 1999	DE19814451A	07.10 月 1999
RU2048599C	20.11 月 1995		
RU2038412C	27.6 月 1995		